



# 人工湿地システムを用いた鉱山水からの亜鉛除去と 湿地植物の役割に関する研究

著者	荒井 重行
号	55
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4404号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/61502">http://hdl.handle.net/10097/61502</a>

氏 名	あら い しげ ゆき 荒 井 重 行
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成22年9月8日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 土木工学 専攻
学 位 論 文 題 目	人工湿地システムを用いた鉱山水からの亜鉛除去と湿地植物の役割に関する研究
指 導 教 員	東北大学教授 西村 修
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 西村 修 東北大学教授 大村 達夫 東北大学教授 原田 秀樹 東北大学准教授 中野 和典 東北大学客員教授 相川 良雄

## 論文内容要旨

鉱山地域では、亜鉛の環境基準0.03mg/lの達成率が低いことが知られている。そのため、鉱山廃水中の亜鉛に対して、さらなる高度処理が求められている。しかし、中和凝集沈殿法による機械攪拌設備を用いた従来の方法では多大な費用がかかるため、高度処理は困難となっている。現在、亜鉛の一律排水基準は2mg/lであるが、鉱山排水に対しては暫定的に5mg/lとなっており、効果的な高度処理技術の開発が望まれている。一方、海外では、低コスト、低メンテナンス、低エネルギーを特徴とする人工湿地法の導入が進んでいるが、重金属除去の性能とその機構および持続性は明らかとはいえず、国内での実機レベルの導入が進んでいない。さらに、湿地システムに用いた植物が、根圏を通して重金属の挙動に複雑な影響を与えるため、亜鉛除去に対する植物の役割も解明されていない。そこで本研究は、鉱山水に含まれる亜鉛に対して、人工湿地を用いた高度処理技術を開発することを目的に、鉱山水からの亜鉛除去と湿地システムの物理化学的影響や植物の役割について解明したもので、全編6章からなる。

第1章「緒論」では、本研究の背景と目的を述べ、論文の構成を記した。

第2章「人工湿地を用いた重金属除去に関する既往研究」では、鉱山中の亜鉛の高度処理に関する技術開発の必要性和、鉱山廃水に含まれる亜鉛をはじめとした重金属を除去する人工湿地システムや植物の持つ役割に関する既往の研究を整理し、研究課題を抽出した。

第3章「好気性湿地システムにおける亜鉛の除去と植物の役割」では、亜鉛以外の重金属と有機物がほとんど含まれておらず、pHが中性域である廃水に対して、鉄分を含む珪砂を充填した好気性湿地システムにおいて、植物の有無、水温およびpHと亜鉛の挙動との関係について野外試験を行い、さらにpHと水温と亜鉛保持との関係について室内試験により再現性を確認した。ここで、鉄分を含む珪砂を用いた理由としては、湿地基物からの有機物の影響を排除することと、既往研究で水酸化鉄は亜鉛の共沈効果があるというしくみを利用したため

ある。pH8 以下では、単なるアルカリ中和による亜鉛の除去は理論上困難であるが、試験の結果、夏季高温期には、処理水の亜鉛濃度を 0.1mg/l まで低下できることを野外試験によって明らかにした。さらに、野外および室内試験から石灰石などのアルカリ材を用いることで pH が上がり、亜鉛の除去効率も高まるが、水温低下によってその除去効率が著しく低下することを明らかにした。また、植物の存在によって、湿地処理水の pH が原水より低下し、無植栽湿地と比べて亜鉛の除去効率が低下することが明らかとなった。この理由は、根からの酸素供給により根圏が酸化されるためと考えられる。

第4章 「乳酸添加による嫌気性湿地システムにおける亜鉛の除去と植物の役割」では、湿地内の硫酸還元菌の働きを高めるために外部から乳酸を添加して、そこで生成される硫化物イオンとの結合で亜鉛を固定化させる理論の実用可能性を検討した。硫化物イオンの生成自体が強い還元状態を起こすことから、硫酸還元反応の最適な条件となる酸化還元電位 (Eh 値) を指標として、乳酸を手動あるいは自動的に添加する制御システムを開発し、従来のコンポスト嫌気性湿地における固形有機物充填では、成り行きによって起こる過剰な有機物溶出が生じる課題に対して、適時適量を外部より供給できるように改善した。図1に示す通り野外の嫌気性湿地での17ヶ月間の通液試験の結果、植栽の有無にかかわらず冬季(12月)の湿地内の温度が4~5℃の低温に対して、亜鉛除去率は89~97%という高い効率を示した。これによって硫酸還元反応は低温にも対応でき、季節変動にかかわらず高い亜鉛除去が可能であること、植栽の有無の比較から植物の存在によって pH が下がり、硫酸消費が低下したことがわかった。しかし、そのような条件でも高い亜鉛除去率を維持したことから、本システムにおいて植物は亜鉛除去の効率低下に影響を及ぼしていないことが示唆された。そして植栽湿地の優位性として、Eh 値が安定し、乳酸添加量を低減でき、処理水に含まれる TOC 濃度を植栽湿地で約 2mg/l 程度まで低く抑えられることが明らかとなった。また、手動制御から自動制御に切り替えることによって Eh 値の変動幅を半分以下に改善するでき、さまざまな環境要因と亜鉛の挙動との関係をより正確に把握しやすくなった。17ヶ月間の試験期間中の処理水の亜鉛濃度(中央値)は、植栽湿地で 0.05mg/l、無植栽湿地で 0.08mg/l と低減できることが明らかとなった。ここで、植栽嫌気性湿地について薬剤コスト試算を行った結果、137 円/m<sup>3</sup> となり、排水基準を目標とした従来法と同等のコストで、環境基準に近い水質まで亜鉛濃度を低減できることが明らかとなった。

第5章 「湿地システムにおける亜鉛除去機構の解明」では、第3章、第4章で実施した室内および野外試験の湿地から砂や植物体を取り出し、逐次抽出法による分画と重金属分析から、亜鉛の形態の推定を行い、さらに、嫌気性湿地において PCR-DGGE (Denaturing gradient gel electrophoresis) 法により土壌微生物群集の確認を行い、好気性湿地と嫌気性湿地の亜鉛除去のメカニズムを検討した。その結果、好気性湿地では、交換態の形態がほとんどを占めることが明らかとなった。このことから、鉱山水中の亜鉛は、鉄分を含む珪砂粒子へのイオン交換や吸着反応によって保持されると推測され、pH や水温の影響を受けやすいことが試験結果からも裏付けられた。次に、嫌気性湿地のうち無植栽湿地では硫酸還元菌が検出されたことから、硫化亜鉛の形態として除



去されると推察された。一方、植栽嫌気性湿地の微生物群集解析の結果、硫酸還元菌は不検出となり、硫酸還元反応の活性が低い可能性があることが明らかとなった。この原因は、第4章の室内および野外試験で実施した乳酸添加量が無植栽湿地に比べて少なかったことや、植物の根からの酸素供給により硫酸還元菌の活性が低下するという既往報告からも裏付けられると解釈された。しかし、それにかかわらず高い亜鉛除去率が維持された理由として、室内試験の結果で示された湿地内で根圏が発達した中間層において、無植栽湿地と比べ鉄酸化物結合態交換態、交換態そして有機物結合態とされる分画の亜鉛の比が高いこと、ヨシの根や地上部の植物体に高い濃度の亜鉛と鉄が濃縮していることから、植物の存在により硫化亜鉛としての形態だけでなく、複合的なしくみで亜鉛保持作用が起きていることが示唆された。

第6章 「総括および展望」では、本研究を通して得られた成果について総括し、今後の課題および展望について述べた。亜鉛除去のしくみとして、好気性湿地では、水温やpHに大きく影響される交換態としての形態での湿地内への保持が大部分であるのに対して、嫌気性湿地では、冬季低温やpH6.5付近のpH値にも影響されない硫化物としての形態に加えて、鉄酸化結合態、交換態、そして有機物結合態など複合的な形態によって亜鉛が保持されて高い亜鉛除去率が年間通して維持できることが明らかとなった。また、2つの湿地試験から、亜鉛除去に対する植物の役割として、有機物が少ない場合は、pH低下により阻害要因になるが、十分有機物供給がなされて根圏の嫌気条件を保つことができれば、複合的な亜鉛除去のしくみに寄与し、湿地システムを安定化させることが明らかとなった。

以上のとおり、本研究では、鉾山水中に含まれる亜鉛の除去に対して、好気性および嫌気性湿地における物理化学的要因との関係、植物の役割および亜鉛除去機構に関する研究を行い、加えて植栽嫌気性湿地システムのランニングコストを試算し、従来の中和凝集沈殿法と比較した結果、本研究で開発された嫌気性人工湿地システムの優位性を示した。

なお、本研究では嫌気性湿地においてエネルギー効率の高い乳酸を利用したが、エネルギー効率は乳酸より劣っていてもコスト面で安価な炭化水素化合物を用いることで実用可能性がさらに高くなると考えられる。このような課題が解決され、さらなる低コストで高度排水処理が可能な人工湿地システムを導入することによって、鉾山地域における河川水の亜鉛濃度の低減化が図られるものとする。

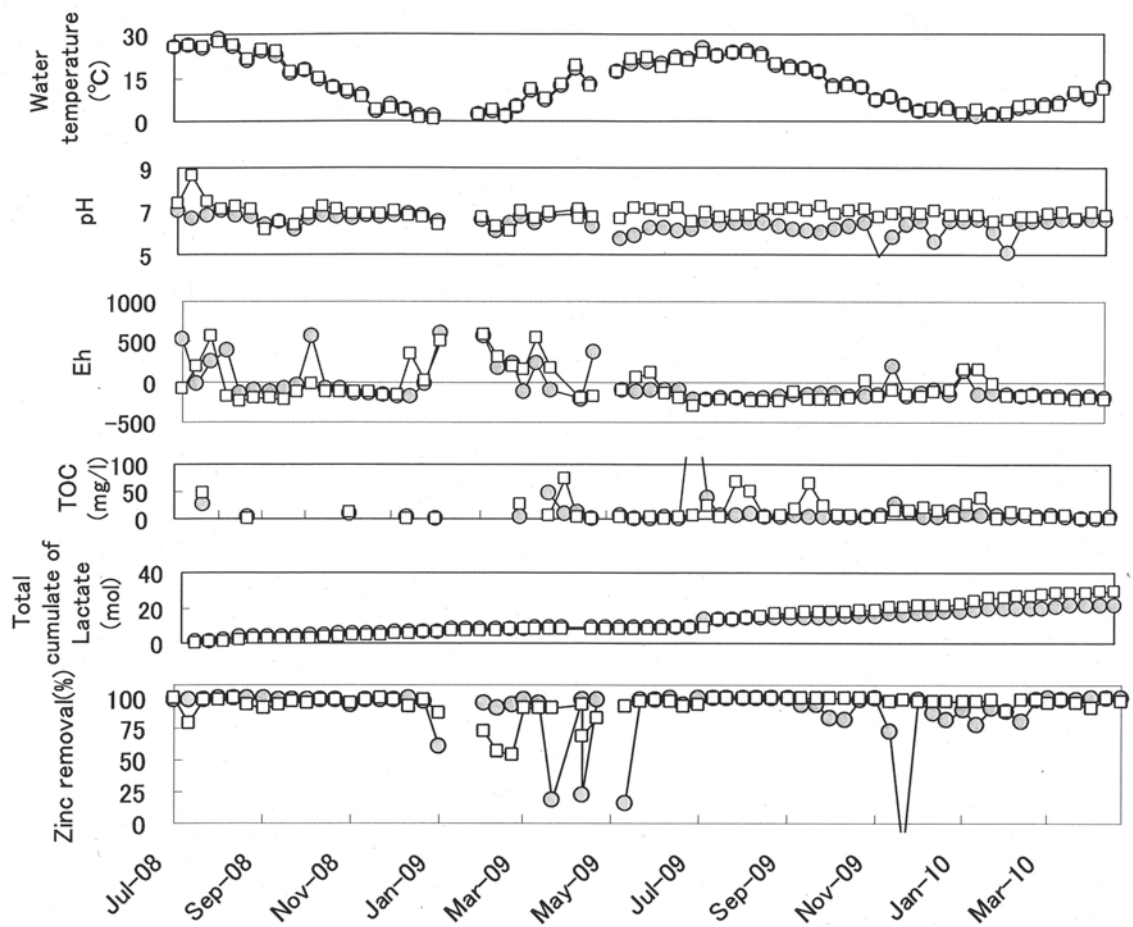


図 1 植栽および無植栽嫌気性湿地における水温, pH, Eh, TOC, 乳酸流入累積量  
および亜鉛除去率の比較 (●: 植栽湿地, □: 無植栽湿地). 2008 年 6 月～  
2009 年 6 月まで手動制御, 2009 年 7 月～2010 年 3 月まで自動制御.

# 論文審査結果の要旨

鉾山地域では亜鉛の環境基準の達成率が低いことが知られている。そのため、鉾山廃水中の亜鉛に対してさらなる高度処理が求められている。中和凝集沈殿による従来の方法では多大な費用がかかるため、海外では低コスト、低メンテナンス、低エネルギーを特徴とする人工湿地法の導入が進んでいるが、重金属除去の性能、機構および持続性が明らかとはいえず、国内での実機レベルの導入は進んでいない。さらに、湿地システムに用いた植物が根圏を通して重金属の挙動に複雑な影響を与えるため、亜鉛除去に対する植物の役割も解明されていない。そこで本研究は、鉾山水に含まれる亜鉛を人工湿地を用いて高度処理する技術を開発することを目的に、鉾山水からの亜鉛除去における湿地システムの物理化学的影響や植物の役割について解明したもので、全編6章からなる。

第1章「緒論」では、本研究の背景と目的を述べ、論文の構成を記した。

第2章「人工湿地を用いた重金属除去に関する既往研究」では、鉾山中の亜鉛の高度処理に関する技術開発の必要性和、鉾山廃水に含まれる亜鉛をはじめとした重金属を除去する人工湿地システムや植物の持つ役割に関する既往の研究を整理し、研究課題を抽出した。

第3章「好気性湿地システムにおける亜鉛の除去と植物の役割」では、亜鉛以外の重金属と有機物が乏しく中性域である廃水に対して含鉄砂を湿地の基質にした野外試験によって、夏季高温期には処理水の亜鉛濃度が0.1mg/lまで低下すること、亜鉛の挙動は水温とpHに影響を受け、植栽によりpHが下がり亜鉛除去率が低下することを明らかにした。これは有用な知見である。

第4章「乳酸添加による嫌気性湿地システムにおける亜鉛の除去と植物の役割」では、湿地内の酸化還元電位を指標とした乳酸自動添加制御システムを開発した。連続試験においては植栽の有無によらず4~5℃の低温でも約90%以上の高い亜鉛除去率を示し、また処理水亜鉛濃度は0.05~0.08mg/lと環境基準0.03mg/lに近い濃度にまで低減できること、従来の中和法と同様のコストで環境基準レベルの処理水質が可能であることを明らかにした。これは特に新規かつ有用な知見である。

第5章「湿地システムにおける亜鉛除去機構の解明」では、好気性湿地において除去された亜鉛は交換態の形態がほとんどを占めることが明らかになった。また、無植栽嫌気性湿地では硫酸還元菌が検出され、硫化反応による亜鉛除去が示唆された。一方、植栽嫌気性湿地において硫酸還元反応活性が低いと示唆されるものの高い亜鉛除去率であった理由として、無植栽湿地と比べ鉄酸化物結合態、交換態および有機物結合態とされる分画の亜鉛の比が高く、亜鉛の植物による濃縮除去が明らかとなったこと。すなわち植物の存在により硫化亜鉛としてだけでなく複合的なしくみで亜鉛保持作用が起きていることが示唆された。これらは新規かつ有用な知見である。

第6章「総括および展望」では、本研究を通して得られた成果について総括し、今後の課題および展望について述べた。

以上のとおり、本研究では鉾山水中に含まれる亜鉛に対して従来法より高度な処理を実現する人工湿地システムを開発し、そのメカニズムと植物の役割を明らかにしたもので、環境工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。